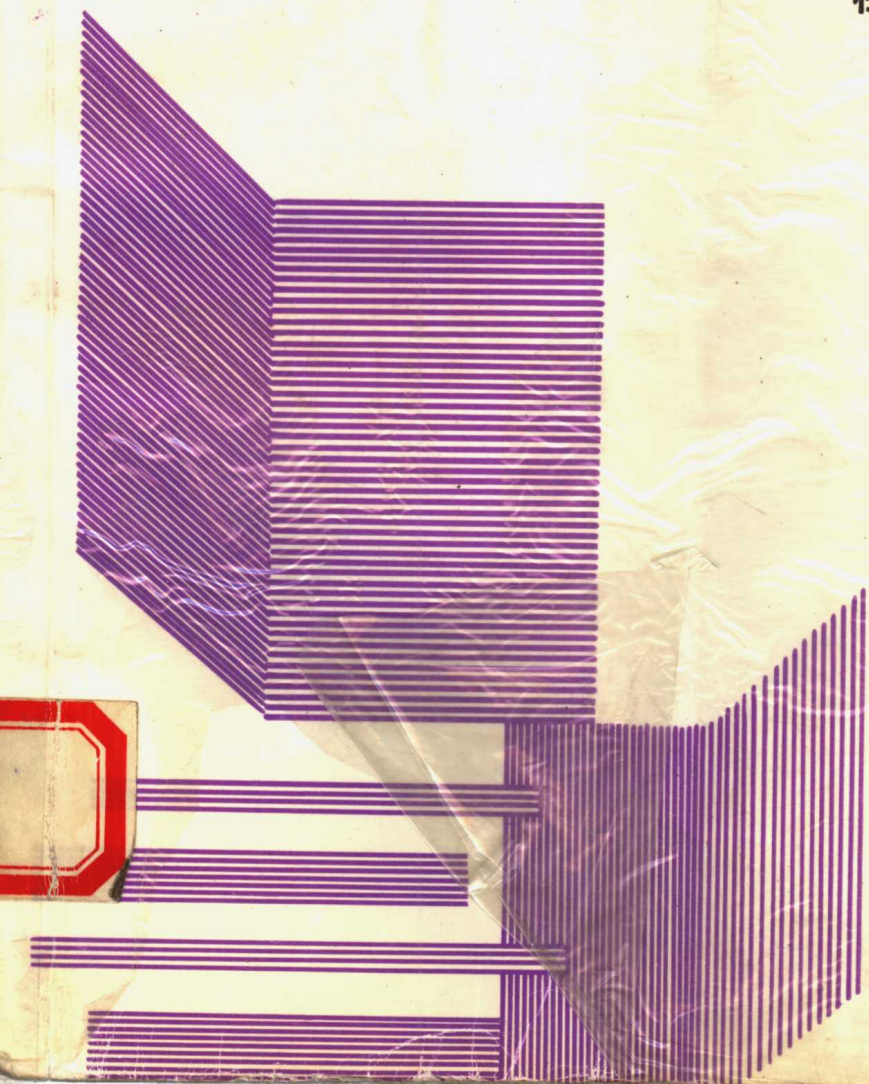


● 研究生教材 ● 研究生教材

现代仪器分析

杜廷发 编



■ 研究生教材 ■

杜廷发 编

现代仪器分析

国防科技大学出版社

[湘] 新登字 009 号

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了各种现代仪器分析的方法,包括测量物质受热或冷却中物理性质与温度关系的热分析,分离分析多组分混合物的色谱分析,鉴定有机化合物结构的紫外光谱、红外光谱、核磁共振和质谱等波谱分析,以及对材料表面、形貌分析的电子能谱和扫描电子显微术。书中详尽地阐述了这些方法的基本原理、实验技术和实际应用。该书内容丰富,实用性强、叙述深入浅出、简明扼要。章末附有习题和参考文献。

本书可供大专院校的材料科学与工程、化学与化工等有关专业作教学用书或参考书,也可供相应专业科技工作者参考。

现代仪器分析 ..

编 写 桂廷崇
责任编辑 张刚华
责任校对 卢天贶

*

国防科技大学出版社出版发行
新华书店总店科技发行所经销
国防科技大学印刷厂印装

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 11.25 字数: 282 千
1994 年 10 月第 1 版第 1 次印刷 印数: 1500 册

ISBN 7-81024-296-2
O·34 定价: 11.50 元

前 言

由于现代仪器分析在生产与科学技术的许多领域当中应用非常广泛，作用十分重要，发展也极为迅速，因此它在高等学校的一些专业中的地位日渐突出。根据教学和科研的实践，深感编写一本供应用化学和材料科学与工程有关专业的高年级学生或有关研究方向的硕士研究生的教学用书是很有必要的。为此，在多年教学中不断修改的讲稿基础上，又经过进一步的修改增删，编写成了这本“现代仪器分析”。

本书内容的选取以培养高层次的理科学生和适当兼顾工科学生的需要为原则，在强调基础理论的同时，尽可能突出实践性环节，加强一些学生日后毕业论文与实际工作中所必需的内容。例如，增加或加强了国内外一般仪器分析教材中没有或内容很少的热分析，等等。色谱分析在突出理论与技术方法和应用的同时，也兼顾了它的全面与系统性，反映现代色谱分析的新成果，使其具有先进性。波谱则侧重识谱能力的培养，选择一些典型图谱详加解析，结合识谱练习增强初学者的感性认识。简明扼要地介绍了表面及形貌分析用的电子能谱与电镜，以利材料科学与工程相关研究方向学生日后深入学习与实践。

全书共分九章，即热分析、色谱分析、紫外光谱、红外光谱、质谱、核共振波谱，以及这四种波谱的综合解析，电子能谱和扫描电子显微镜。各章后面都有相当数量的练习题与思考题以及主要参考文献。书末附有习题答案，以便学生自我查对。

在编写本书的过程中，得到了国防科技大学材料工程与应用

化学系张仁教授、陈朝辉教授、湖南大学化学化工系陈贻文教授的支持与帮助，在此深表感谢！

由于编者水平有限，经验欠缺，书中错误与缺点在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1993 年 5 月

●目 录●

第一章 热分析

§ 1-1 热重法 (TG)	(3)
一 基本原理	(3)
二 热重 (TG) 与微商热重 (DTG) 曲线	(6)
三、影响 TG 曲线的因素	(9)
§ 1-2 差热分析 (DTA) 与差示扫描量热法 (DSC)	(12)
一 差热分析	(12)
二 差示扫描量热法	(19)
§ 1-3 热分析反应动力学	(25)
一 热分析反应动力学基本方程与假设	(26)
二 由热分析求解动力学参数的方法	(27)
三 热分析反应动力学的一些问题	(33)
§ 1-4 热分析中的联用技术	(35)
一 同时联用技术	(35)
二 串接联用技术	(37)
三 间歇联用技术	(38)
习题	(40)
参考文献	(42)

第二章 色谱分析

§ 2-1 色谱概论	(43)
一 色谱法的产生与发展	(43)
二 色谱法的分类与气相色谱法的特点	(44)

三	气相色谱的流程与仪器	(45)
四	流出曲线与有关术语	(51)
五	各种保留值	(54)
§ 2-2	气相色谱理论	(55)
一	塔片理论	(56)
二	速率理论	(61)
三	分离效率	(65)
§ 2-3	气相色谱固定相	(68)
一	固体固定相	(68)
二	液体固定相——固定液	(70)
三	固定液的载体	(75)
四	多孔聚合物固定相	(78)
§ 2-4	气相色谱检测器	(79)
一	检测器的性能指标	(79)
二	两种常用的气相色谱检测器	(83)
§ 2-5	色谱的定性与定量分析	(86)
一	色谱的定性方法	(86)
二	色谱的定量分析	(90)
§ 2-6	几种气相色谱技术简介	(90)
一	程序升温气相色谱法	(90)
二	裂解气相色谱法	(105)
三	毛细管色谱法	(109)
§ 2-7	高速液相色谱	(112)
一	基本原理	(112)
二	固定相与流动相	(117)
三	仪器	(122)
习题		(127)
参考文献		(129)

第三章 紫外光谱

§ 3-1	基本原理与仪器	(131)
-------	---------	-------

一	有机分子价电子的跃迁类型和吸收带	(131)
二	比耳定律与紫外光谱的表示方法	(136)
三	影响紫外光谱的因素	(138)
四	紫外及可见分光光度计	(139)
§ 3-2	λ_{\max} 和结构的关系	(141)
一	共轭烯烃 λ_{\max} 的计算	(142)
二	α , β -不饱和羰基化合物 λ_{\max} 的计算	(144)
三	芳香化合物的紫外光谱	(146)
§ 3-3	紫外光谱对结构分析的应用举例	(149)
	习题	(151)

第四章 红外光谱

§ 4-1	光谱的测量	(154)
一	仪器与光谱数据的表示	(154)
二	制样	(155)
§ 4-2	化合物对红外辐射的吸收	(155)
一	振动方式与吸收红外辐射的条件	(155)
二	吸收频率与强度	(158)
三	振动偶合与谐频	(158)
§ 4-3	红外光谱的实际应用	(159)
§ 4-4	红外光谱与分子结构的关系	(161)
一	红外光谱区段的划分	(161)
二	有机化合物的红外特征吸收	(163)
§ 4-5	红外光谱的解析	(180)
	习题	(185)

第五章 质谱

§ 5-1	质谱及质谱图的产生	(188)
一	质谱图的产生与质谱仪	(189)
二	质谱技术有关的名词术语	(196)
§ 5-2	各类主要离子与化合物分子式的测定	(199)

一	质谱中的各类主要离子	(199)
二	用质谱测定分子式	(202)
§ 5-3	碎裂过程与基本有机化合物碎裂特点	(208)
一	分子离子的碎裂方式和规律	(209)
二	基本有机化合物碎裂特点	(213)
§ 5-4	质谱解析	(222)
一	质谱解析一般程序	(222)
二	质谱解析实例	(223)
习题	(225)

第六章 核磁共振波谱

§ 6-1	核磁共振基本原理、仪器与实验方法	(234)
一	核磁共振基本原理	(234)
二	核磁共振波谱仪	(240)
三	实验技术	(246)
§ 6-2	NMR 谱提供的结构信息	(248)
一	化学位移	(248)
二	积分面积	(255)
三	自旋-自旋偶合(裂分)与偶合常数	(257)
§ 6-3	NMR 谱解析举例	(271)
§ 6-4	碳-13 的 NMR 波谱	(277)
一	¹³ C 谱的简化方法	(277)
二	碳-13NMR 的化学位移与结构关系	(280)
三	固体样品的核磁波谱	(285)
习题	(286)

第七章 MS、IR、UV、NMR 波谱的综合解析

一	波谱鉴定有机化合物的一般程序	(293)
二	波谱综合解析举例	(294)
三	波谱综合练习题	(301)
第三至七章参考文献	(310)

第八章 电子能谱分析

§ 8-1 概论	(311)
§ 8-2 光电子能谱基础	(312)
一 X 射线光电子能量	(313)
二 X 射线光电子能谱	(316)
§ 8-3 俄歇电子能谱基础	(321)
一 俄歇过程与俄歇电子能量	(321)
二 俄歇电子能谱	(324)
§ 8-4 电子能谱的应用	(327)
一 AES 和 ESCA 在表面成分分析中的应用	(328)
二 ESCA 用于结构分析	(330)
三 催化及催化剂研究中的应用	(331)
习题	(332)
参考文献	(332)

第九章 扫描电子显微镜

§ 9-1 前言	(333)
§ 9-2 扫描电镜成象原理	(334)
一 电子与物质的相互作用	(334)
二 SEM 成象原理	(335)
三 SEM 性能指标	(336)
§ 9-3 图象各论	(337)
一 二次电子象	(338)
二 背散射电子象	(338)
三 吸收电流象	(339)
四 扫描透射电子象	(340)
五 X 射线与 X 射线显微分析	(340)
六 阴极荧光象	(341)
七 电子感应电动势象	(342)
八 扫描电镜分辨本领的限制与影响因素	(342)

§ 9-4 SEM 样品制备与应用领域	(343)
一 样品制备	(343)
二 SEM 的应用	(343)
思考题	(345)
参考文献	(345)
各章习题答案	(346)

第一章 热 分 析

所有的分析技术，差不多都是在一定条件下跟踪物质能量与（或）质量等物理性质的变化过程，从而推断结构与物性之间的关系。热分析也不例外，它是一类在程序温度控制下，跟踪物质的物理性质与温度关系的技术，是研究物质受热或冷却过程中所发生的各种物理与化学变化的有力工具。因此，它是一类多学科的通用技术，在科研、生产以及产品开发等各个领域中获得广泛的应用。

当前被世界上热分析界广泛接受与采用的热分析的定义，是由国际热分析协会（International Confederation for Thermal Analysis，简称 ICTA，1965 年成立）规定的：“热分析是在程序控制温度下，测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。”根据这个定义，表明判定某种有关热学方面的技术是否属于热分析技术应具备的三个条件：①测量的参数必须是一种物理物质；②测量参数必须直接或间接表示成温度的函数关系；③测量必须在程序控制的温度下进行。由于绝大多数分析技术所检测的都是物质的物理性质，因此 ICTA 在给热分析下定义时就指出，对于偶尔使样品在受热条件下进行的分析测量，如 X 射线衍射、红外光谱分析等，都不能归于热分析之列。应当注意的是，热分析定义中所说的“程序控制温度”，一般指线性升温或降温程序，不过也包括恒温及循环与非线性升温、降温。这里所指的“物质”是指试样和（或）试样的反应产物，包括中间产物在内。

ICTA 根据热分析所测量的物理性质的不同，将至今已出现

的热分析技术进行了分类，如表 1-1 所示。

表 1-1 热分析技术的分类

物理性质	热分析技术名称	简称
质 量	热重法	TG
	等压质量变化测定	
	逸出气体检测	EGD
	逸出气体分析	EGA
	放射热分析 热微粒分析	
温 度	加热曲线测定*	
	差热分析	DTA
热 量	差示扫描量热法**	DSC
尺 寸	热膨胀法	
力学特性	热机械分析	TMA
	动态热机械法	DMA
声学特性	热发声法	
	热传声法	
光学特性	热光学法	
电学特性	热电学法	
磁学特性	热磁学法	

* 若为降温程序即为冷却曲线测定

** 分为功率补偿式 DSC 和热流式 DSC

热分析的主要用途可归纳为以下几个方面：测量物质在受热或受冷过程中物理性质的参数（如质量、反应热、比热、膨胀系数、等等）；由物性参数随温度的变化，研究物质成分、状态、结构及其它物化性质；评定材料耐热性能，探索材料热稳定性与结构关系，寻找新材料、新工艺等等。

热分析应用范围非常广泛，仅 TG、DTA、DSC 和 EGA 这几种热分析技术，就可以应用于以下一些范围：相变（如熔化、凝固），吸附与脱附，相图制作，裂解，氧化还原，纯度测量，热硬化、软化，结晶、液晶、比热，玻璃化、耐热，升华与蒸发，成分分析，催化，能源，煤，生物化学，地球化学，海洋资源，等

等。

§ 1-1 热重法 (TG)

热重法 (Thermogravimetry, 简称 TG) 是在程序控制温度下, 测量物质的质量与温度关系的一种技术。由 TG 试验获得的曲线, 称热重曲线 (或 TG 曲线)。它是以重量为纵坐标 (由上到下质量减少), 以温度 (或时间) 为横坐标 (从左到右表示增加)。由 TG 可以派生出微商热重法 (Derivative Thermogravimetry, 简称 DTG), 它是 TG 曲线对温度 (或时间) 的一阶导数。热重法突出的特点是定量性强, 能准确测定物质的质量变化及变化速率, 不管引起这种变化是化学的还是物理的。

一 基本原理

TG 与 DTG 的测量都要依靠热天平。因此, 这里主要介绍热天平及热重测量的原理。

热天平是实现热重测量技术而制作的仪器, 它是在普通分析天平基础上发展起来的, 具有一些特殊要求的精密仪器, 这些特殊的要求大致有以下几点: 有普通分析天平不具有的程序控温系统及加热炉。而且炉子的热辐射和磁场对热重测量的影响尽可能小; 具有高精度的重量与温度测量及记录系统; 能满足在各种气氛和真空中进行热重测量的要求; 能和其它热分析方法联用等。根据试样与天平横梁支承点之间的相对位置, 热天平可分为下皿式、上皿式与水平式三种 (见图 1-1)。不管哪一种都包括四个部分, 即炉子、坩埚支持器、保护管和天平。而热重测量系统则是由天平、位移传感器、重量测量线路单元以及热重微分线路单元等部分组成的。

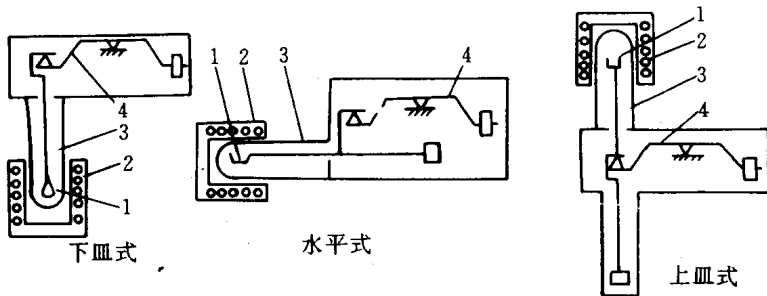


图 1-1 各类热天平示意图

1. 坩埚支持器；2. 炉子；3. 保护管；4. 天平

1. 天平

天平一般由横梁、悬挂系统（包括试样坩埚支持器）以及真空密封罩等部件。横梁的支承方式主要有两种，即吊带支承与张丝支承。图 1-2 所示为用吊带支承的热天平。这种热天平的优点是结构简单，长期工作性能稳定，适于悬挂较重的横梁与试样。其缺点是弹性后效大，因此必须始终吊着，即使不工作时也应如此。图 1-3 是用张丝支承的热天平示意图。这种热天平灵敏度高，稳定性好，弹性后效小。但可动系统质量不能太大，与其它热分析技术联用困难。

2. 位移传感器

位移传感器的作用是将横梁因试样重量变化产生的机械位移变成相应的电信号。它包括光栏、光源和接收元件。光源多用发光二极管，接收元件有光敏二极管、光电管、硅光电池及光敏三极管。光电元件作位移传感器，最大优点是与天平转动系统无附加作用力，特别适用于高灵敏度的电子天平和热天平。

3. 热重测量单元

热重测量单元的测量线路，常用零位式测量线路，它由电调

零、电磁阻尼、自动平衡及热重微分线路等组成。电调零是通过改变线圈与磁铁（图 1-2 中 9）间的作用力，以便初始调平天平。电磁阻尼是通过输入、输出线圈及阻尼放大器，产生与横梁摆动相反方向的阻尼力，当横梁停止摆动时，该阻尼力也就消失了。自动平衡线路由测重放大器与平衡线圈组成，它们的作用是通过改变平衡线圈与磁铁间的作用力大小与方向，消除因试样重量变化引起的位移，使天平横梁恢复初始平衡位置。

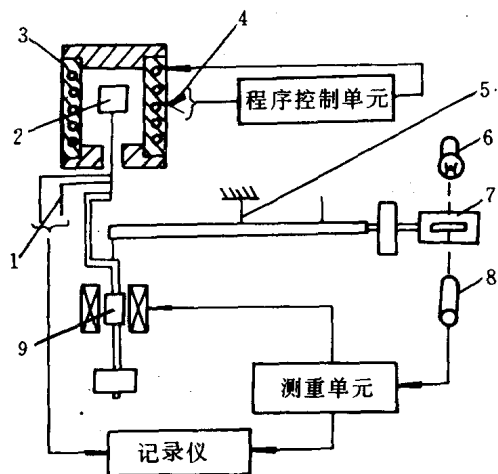


图 1-2 用吊带支承的热天平示意图

1. 测温热电偶；2. 试样坩埚支架；3. 炉子；
4. 温控热电偶；5. 吊带；6. 光源；
7. 光栏；8. 接收元件；9. 磁铁与线圈。

4. 热重微分线路

在热重测量当中，试样重量 W 是作为温度 T （或时间 t ）的函数而连续记录的，即 $W = f(T \text{ 或 } t)$ 。微分热重测量是试样重量对时间的微分作为温度（或时间）的函数连续记录的，即 $dW/dt = f(T \text{ 或 } t)$ 。因此，热重微分线路的作用，就是将热重对温度或时间进行一次微分，使在记录仪上获得微商热重曲线，即 DTG 曲线。

热天平测重的原理，我们可以通过图 1-2 加以说明。当天平左边称盘中（图 1-2 中 2）试样因受热产生重量变化时，天平横梁连同光栏 7 则将向上或向下摆动，此时接收元件（光敏三极管）接收到的光源照射强度发生变化，使其输出的电信号产生变化。该

变化的电信号送给测重单元，经放大后再送给磁铁外线圈 9，使磁铁产生与重量变化相反的作用力。当试样重量变化力与线圈磁场对磁铁的相反作用力相等时，天平达到平衡状态。因此，只要测量通过线圈电流的大小变化，就能知道试样重量的变化。

设试样质量为 m ，则其所受重力为 $F_1 = mg$ ，而线圈中电流 I 在磁场作用下对磁铁的作用力为 $F_2 = nBI$ (n 为线圈匝数， B 为磁场强度)。天平平衡时 $F_1 = F_2$ ，即 $mg = nBI$ 也就是：

$$I = \frac{g}{nB}m \quad \text{或} \quad I = km \quad (k = \frac{g}{nB} \quad \text{为天平常数})$$

由此可见，试样质量 m 正比于由测重单元输给线圈的电流 I 。若将此电流输送给记录仪记录下来，即可获得试样质量随温度（或时间）的变化曲线，即 TG 曲线。

二 热重 (TG) 与微商热重 (DTG) 曲线

1. TC 曲线

理想的 TG 曲线为一些直角台阶 (图 1-4 (a))。台阶的大小

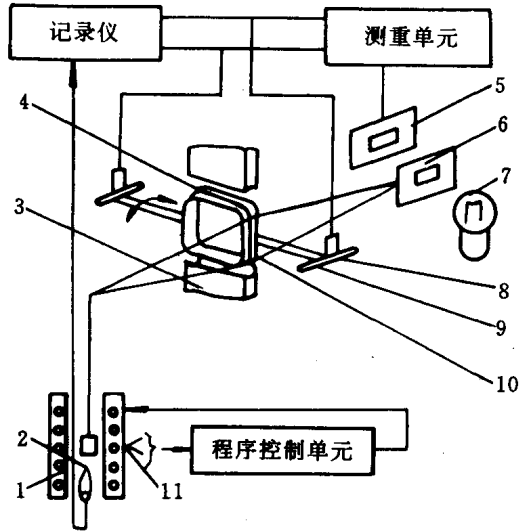


图 1-3 用张丝支承的热天平示意图

1. 炉子；2. 测温热电偶；3. 磁铁；
4. 线圈；5. 接收元件；6. 光栏；
7. 光源；8. 张丝；9. 弹性支承；
10. 横梁；11. 温控热电偶。